Untersuchungen über Nitrophenole.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

Shrirang M. Sané B. A., B. Sc.
aus Allahabad in Indien.

Tag der Promotion: 17. September 1910.

Referenten:

Prof. Dr. **Gabriel.**
Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstraße 39.

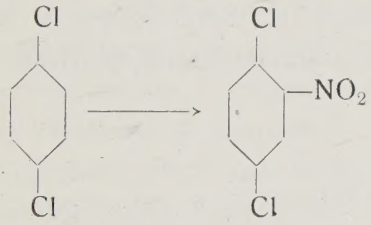
Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0217

Bei der Chlorierung von Benzol, die in großem Maßstabe ausgeführt wird, entsteht neben dem Chlorbenzol immer eine gewisse Menge p-Dichlorbenzol, für welches bis jetzt keine große Verwendung vorliegt, während das zweifach nitrierte p-Dichlorbenzol wegen seines labilen Chloratoms ein gewisses Interesse besitzt.

Das Mononitroprodukt erhält man glatt durch Auflösen des Dichlorbenzols in Salpetersäure:



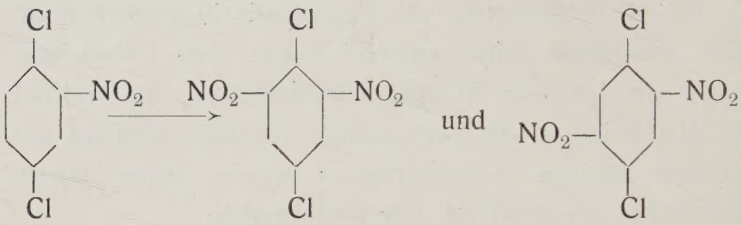
Die weitere Nitrierung des Mononitrokörpers erfolgt zwar gut, es entstehen jedoch gleichzeitig, wie Jungfleisch[1] vor langer Zeit festgestellt hat, zwei Isomere; die Isolierung des für die Schwefelfarbstoffe wertvolleren 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzols gelingt sehr schwer und nur durch wiederholte Kristallisation.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. F. Ullmann untersuchte ich zuerst die Nitrierung des p-Dichlorbenzols

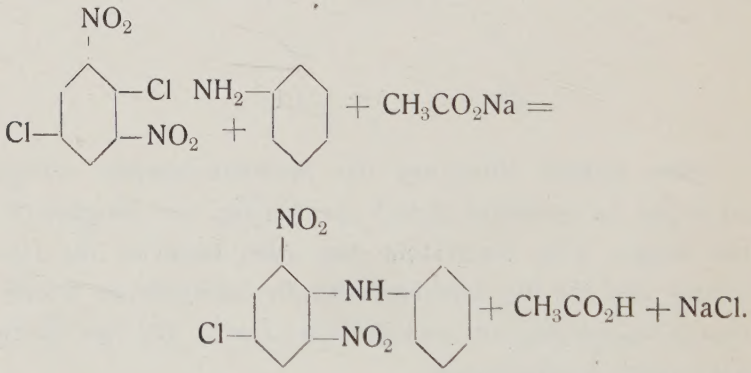
1. Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1868, 347.

näher, doch gelang es mir nicht den Nitrierungsprozeß so zu leiten, daß sich nur 2-6-Dinitrodichlorbenzol bildet.

In der vorliegenden Arbeit nitrierte ich zunächst das Mononitro-p-dichlorbenzol:



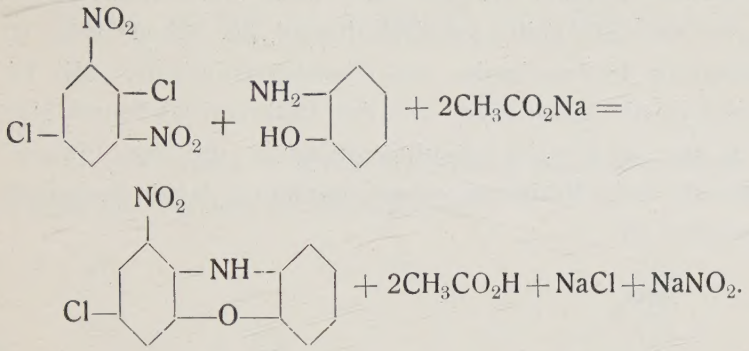
und bestimmte den Gehalt an 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol durch Behandeln des Rohprodukts mit Anilin. Hierbei tritt nur das 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol in Reaktion, unter Bildung von 2-6-Dinitro-4-chlordiphenylamin:



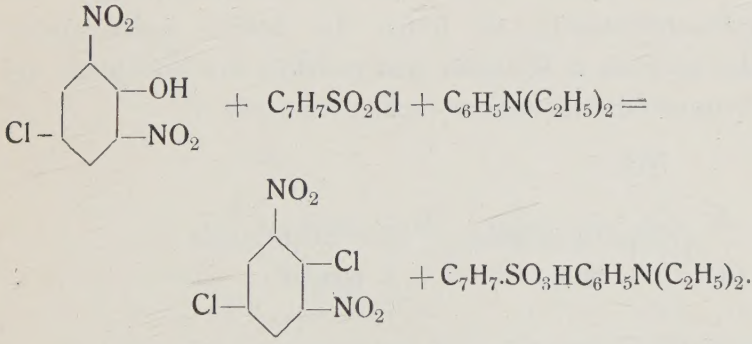
Aus der Ausbeute an Diphenylaminderivat konnte ich feststellen, daß bei der Nitrierung die beiden Isomere annähernd in gleichen Mengen entstehen.

Das rohe Dinitrodichlorbenzol gibt beim Behandeln mit

o-Aminophenol das Nitrochlorphenoxazin. Hier tritt wieder ausschließlich das 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol in Reaktion:

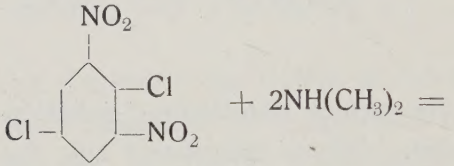


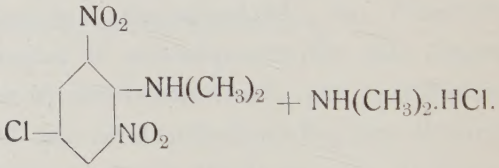
Zur Darstellung des reinen 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzols ging ich von dem 2-Nitro-4-chlorphenol aus, das technisch aus p-Dichlorbenzol dargestellt wird. Beim Eintragen des Nitrochlorphenols in Salpetersäure, bildet sich momentan das 2-6-Dinitro-4-chlorphenol, das beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin in guter Ausbeute das 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol liefert.



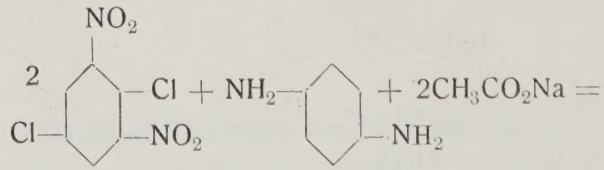
Das zu den Nitrogruppen in Orthostellung befindliche Chloratom besitzt, wie zu erwarten, eine große Reaktions-

fähigkeit. Das in Metastellung befindliche Chloratom läßt sich dagegen, wie Nietzki und Schädler[2] festgestellt haben, nicht in Reaktion bringen. Mit Anilin und o-Aminophenol gibt das 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol die schon oben erwähnten Diphenylamin- und Phenoxazinderivate. Mit Dimethylamin kondensiert sich das Dinitrodichlorbenzol glatt zu den 2-6-Dinitro-4-chlordimethylanilin, das von Pinnow[3] bereits durch Nitrierung von p-Chlordimethylanilin dargestellt worden ist.

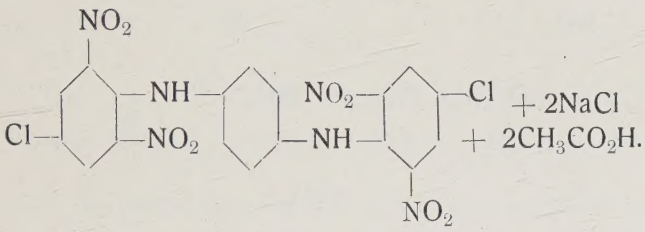




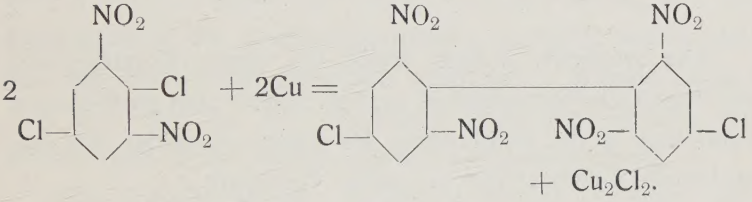
Kondensiert man das Dinitrodichlorbenzol mit p-Phenylendiamin, so treten die beiden Aminogruppen des letzteren in Reaktion, und es bildet sich quantitativ das Tetranitrodichlordiphenyl-p-phenylendiamin:



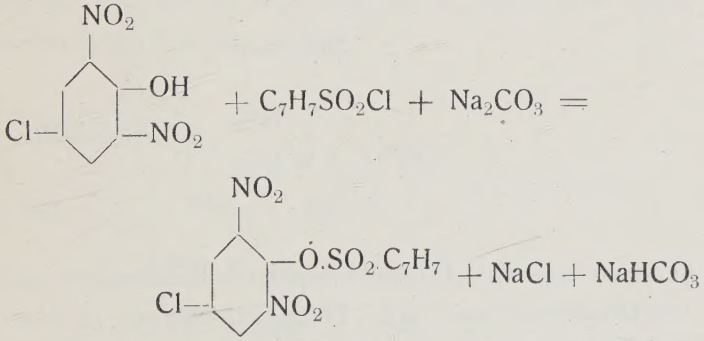
2. B. 30, 1666 (1897).
3. B. 31, 2986 (1898).



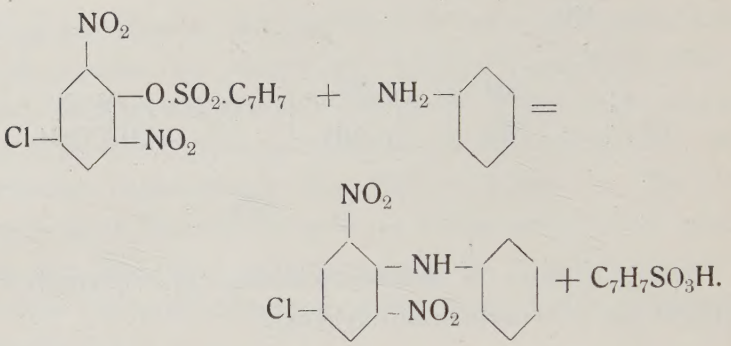
Durch Erhitzen in Nitrobenzollösung mit Kupferpulver entsteht das Tetranitrodichlorbiphenyl:



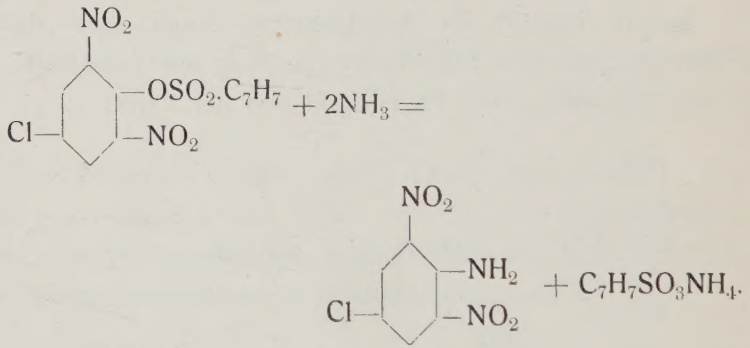
Anders verläuft die Kondensation, wenn man das Dinitrochlorphenol in Gegenwart von Soda mit Toluolsulfochlorid einwirken läßt. Es entsteht erst der Ester:



der mit Anilin und o-Aminophenol die schon oben erwähnten Diphenylamin- und Phenoxazinderivate liefert:



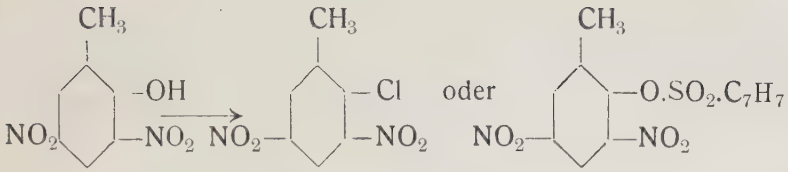
Die Ausbeute jedoch bleibt bei dieser Kondensation weit hinter der theoretischen zurück. Leitet man gasförmiges Ammoniak in die Xylollösung des Esters, so bildet sich das 2-6-Dinitro-4-chloranilin[4] in guter Ausbeute:



Aehnlich wie das Dinitrochlorphenol kondensiert sich das 3-5-Dinitro-o-kresol mit Toluolsulfochlorid zu dem Dinitrochlortoluol, bezw. zu dem Ester:

---

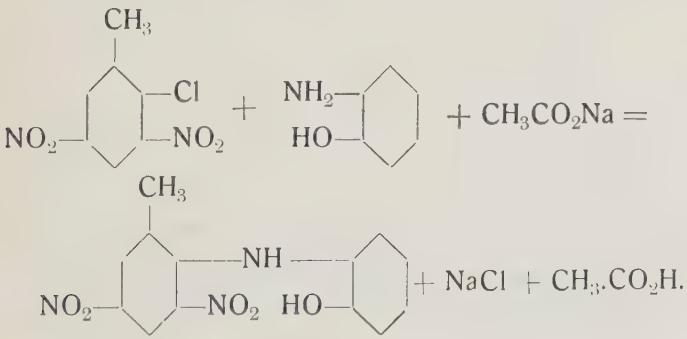
4. Körner, Jahresber. ü. d. Fortschritte der Chemie 1875, 352.



Diese Darstellungsweise des 3-5-Dinitro-o-chlortoluols ist dem direkten Nitrieren des o-Chlortoluols vorzuziehen. Während bei der ersteren Methode ein reines Produkt erhalten wird, entstehen bei der Nitrierung des o-Chlortoluols stets größere Mengen von öligen Nebenprodukten, die den Schmelzpunkt des Dinitrochlortoluols erheblich herabsetzen und das Festwerden desselben verhindern. Hieraus erklärt sich der um ca. 20° niedrigere Schmelzpunkt des von Nietzki und Rehe[5] dargestellten Dinitrochlortoluols.

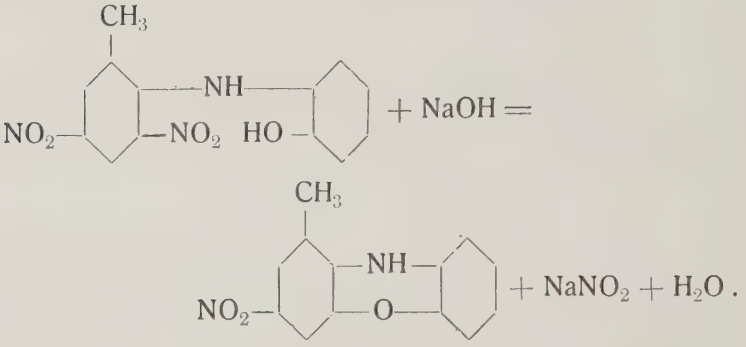
Das Chloratom im Dinitrochlortoluol zeichnet sich durch seine Beweglichkeit aus, welche schon von Nietzki und Rehe[5] näher untersucht worden ist.

Interessant ist die Bildung des Phenoxazinderivats aus dem Dinitrochlortoluol. Die Kondensation mit o-Aminophenol verläuft in zwei Phasen; es bildet sich zuerst das Dinitrotolyloxydiphenylamin:



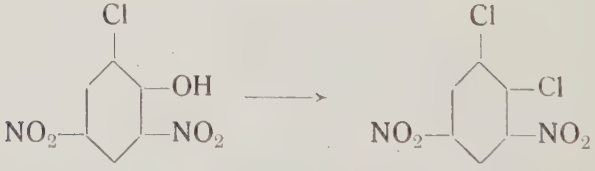
5. B. 25, 3006 (1892).

das unter Einwirkung von Alkalien in das Phenoxazinderivat übergeführt wird.



Aus dieser Reaktion geht klar hervor, daß zur Bildung des Phenoxazinderivats das Vorhandensein von zwei negativen Substituenten in der Orthostellung nicht unbedingt nötig ist[6]; der Einfluß der Methylgruppe scheint für die Ringschließung ausreichend zu sein.

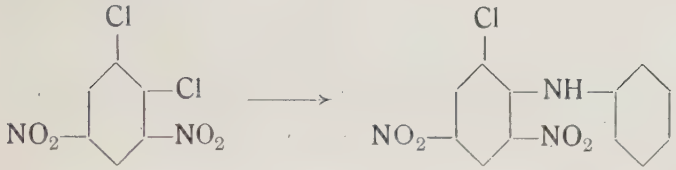
Sehr glatt bildet sich das 2-4-Dinitro-1-6-dichlorbenzol durch Einwirken des p-Toluolsulfochlorids auf 2-4-Dinitro-6-chlorphenol:



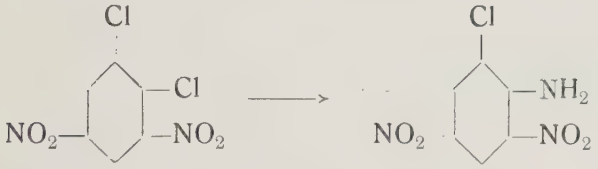
Erwärmt man das Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit Anilin, so tritt nur das der Nitrogruppe be-

6. Ullmann, Lieb. Ann. 366, 81 (1909).

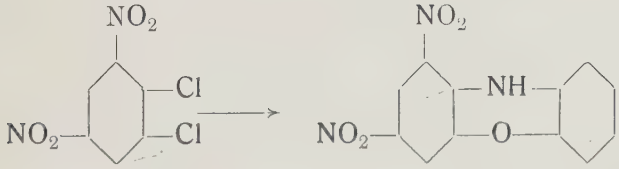
nachbarte Chloratom in Reaktion, und es entsteht das 6-Chlor-2-4-dinitrodiphenylamin.



Leitet man in die alkoholische Lösung des Dinitrodichlorbenzols Ammoniak ein, so verwandelt es sich quantitativ in das 2-4-Dinitro-6-chloranilin.



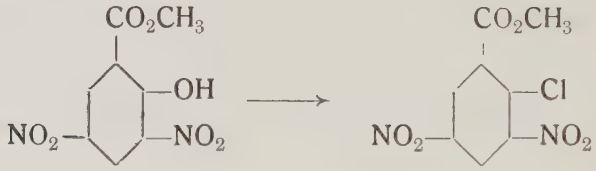
Außerordentlich interessant ist das Verhalten des 2-4-Dinitro-1-6-dichlorbenzols gegen o-Aminophenol; es bildet sich nicht, wie zu erwarten, das Chlornitrophenoxazin, sondern hier treten die beiden Chloratome in Reaktion, und es bildet sich das gewöhnliche Dinitrophenoxazin, das Turpin[7] zuerst aus Pikrylchlorid und o-Aminophenol darstellte:



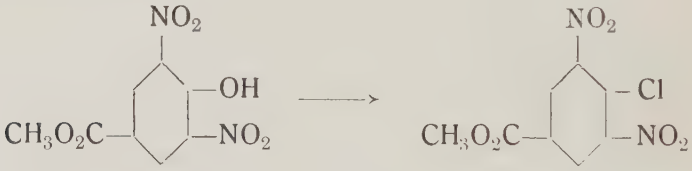
Zum Schluß wurden einige zweifach nitrierten aromatischen Oxykarbonsäure auf ihr Verhalten gegen Toluol-

7. Journ. Chem. Soc. 59, 722.

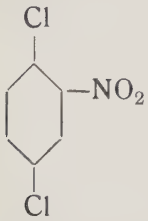
sulfochlorid und Diäthylanilin untersucht. Ich fand, daß sich hierbei auch die Chlorderivate in guter Ausbeute bilden. Beim Arbeiten mit Karbonsäure schützt man das Säurehydroxyl durch Veresterung. So liefert der Dinitrosalicylsäuremethylester den entsprechenden Dinitrochlorbenzoesäureester:



Genau so verläuft die Umsetzung bei dem Dinitro-p-oxybenzoesäuremethylester.



1-4-Dichlor-2-nitrobenzol.



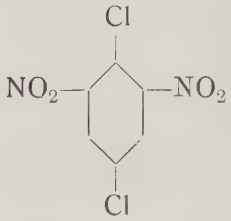
Das Dichlornitrobenzol wurde von Jungfleisch[8] zuerst hergestellt. Für seine Gewinnung eignet sich folgende Methode.

50 g p-Dichlorbenzol werden in kleinen Anteilen zu 65 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,51) hinzugefügt. Jeder Teil löst sich beim Umschütteln sofort auf unter Wärmeentwicklung, welcher man durch zeitweiliges Einstellen des Ballons in kaltes Wasser entgegenwirkt. Ist alles Dichlorbenzol eingetragen, so läßt man die Reaktionsmasse einige Zeit stehen, gießt sie in Wasser, wobei sich das Dichlornitrobenzol als Kristallmasse ausscheidet, filtriert und wäscht, behufs Entfernung der anhaftenden Säure, die Masse einige Mal mit warmem Wasser. Nach dem Abnutschen wird zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser das Produkt in einer Schale auf dem Wasserbade geschmolzen und nach dem Erstarren die Wassertröpfchen mittels Filtrierpapier entfernt. Der Nitrokörper schmilzt bei 54°. Die Ausbeute betrug 64 g, d. h. 98 %.

---

8. Jahresber. ü. d. Fortschritte d. Chem. 1868, 347.

2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol.



Die weitere Nitrierung des p-Dichlorbenzols ist zuerst von Jungfleisch[9], und später von Engelhardt und Latschinow[10] untersucht worden. Sie konstatierten die Bildung von zwei Isomeren. Genauere Angaben machten Hartely und Cohn[11]. Sie nitrierten das Dichlorbenzol nach Morgen[12], indem sie das Mononitroprodukt mit überschüssiger Salpetersäure (sp. Gew. 1,54) und rauchender Schwefelsäure (10—15 % SO_3) längere Zeit auf 110—115° erhitzten. Sie fanden, daß hierbei das 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol als Hauptprodukt neben etwa 2,5-Dinitro-1-4-Dichlorbenzol entsteht; das Mengenverhältnis der beiden Produkte ist 6 : 1.

19,1 g Dichlornitrobenzol werden in einem Ballon von 500 ccm Inhalt in 60 ccm rauchender Schwefelsäure (23 % SO_3) gelöst. Der Ballon ist mit einem vierfach durchbohrten Kork versehen, worin sich Röhre, Thermometer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr befinden. Zu der braunen Lösung werden unter stetem Rühren allmählich durch den Tropftrichter 38,2 ccm Nitriersäure, bestehend

9. J. 1868, 347.
10. Zeitschrift für Chemie 1870, 234; siehe auch B. 3, 423—424.
11. Jour. Chem. Soc. 85, 868.
12. Jour. Chem. Soc. 81, 1382.

aus 19,1 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,51) und 19,1 ccm rauchender Schwefelsäure (23 % SO_3), hinzugegeben. Die Temperatur des Kolbeninhalts wurde durch äußere Kühlung auf ca. 20° gehalten. Nach zweistündigem Rühren wurde eine gezogene Probe untersucht; sie wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Produkt abgesaugt. Dies schmolz bei 54° und war mit dem Ausgangsmaterial identisch. Die zweite Nitrogruppe tritt also bei gewöhnlicher Temperatur nicht in das Molekül ein.

Die dunkelbraune Lösung wurde nun in einem Oelbade auf ca. 80—85° erwärmt und drei Stunden gut gerührt. Eine größere Temperatursteigerung ist unzweckmäßig weil sie eine merkliche Chlorgasentwicklung veranlaßt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die tiefbraune Reaktionsmasse vorsichtig auf fein zerschlagenes Eis gegossen und die überstehende Flüssigkeit dekantiert. Die erstarrte Masse wurde nach dem bei der Darstellung von Dichlornitrobenzol beschriebenen Verfahren gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt schmolz zwischen 75—80° und bestand aus isomeren Dichlordinitrobenzolen. Die Ausbeute betrug 20,5 g, d. h. 86,5 % der Theorie.

Um zu prüfen wie stark die Nitrierung erfolgt war, wurde der Stickstoffgehalt des Rohprodukts bestimmt. Die Analyse ergab Zahlen, die gut auf ein Dinitroderivat stimmen.

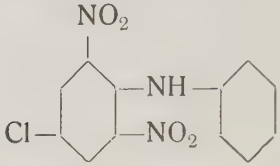
0,1658 g Subst.: 16,7 ccm N (20°, 751 mm).

Für $C_6H_2Cl_2N_2O_4$ (236,9):

Ber.: N 11,82.

Gef.: N 11,60.

2-6-Dinitro-4-chlordiphenylamin.



5,9 g rohes Dinitrodichlorbenzol werden mit 6 g kristallisiertem Natriumacetat, 3 g Anilin und 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, und nach einstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendigt. Beim Erkalten scheiden sich glänzende, orangegelbe Nadeln aus. Diese werden abfiltriert, und zur Entfernung von öligem Nebenprodukte erst mit Alkohol, und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 3,5 g; es entspricht dies, auf das angewandte Gemisch der isomeren Dinitrodichlorbenzole bezogen, 48,6 % der Theorie.

Das 2-6-Dinitro-4-chlordiphenylamin kristallisiert in glänzenden, orangegelben Nadeln, die bei 130—131° (korr.) schmelzen. Es ist in Benzol und Toluol leicht löslich, in Alkohol und Ligroin etwas weniger leicht, in Aether dagegen schwer.

Die Analyse der zweimal aus Alkohol umkristallisierten Substanz ergab:

0,3220 g Subst.: 0,1588 g AgCl.

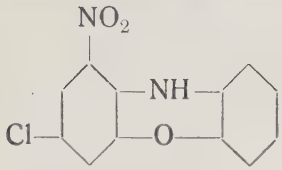
0,1660 g Subst.: 20,6 ccm N (19°, 738 mm).

Für $C_{12}H_8O_4N_3Cl$ (293,5):

Ber.: Cl 12,08; N 14,32.

Gef.: Cl 12,20; N 14,09.

2-Chlor-4-nitrophenoxazin.



Durch Kondensation des rohen Dinitrodichlorbenzols mit o-Aminophenol erhielt ich direkt das obige Chlornitrophenoxazin.

Zur Herstellung des Phenoxazinderivats wurden 1,17 g Aminophenol und 2,37 g rohes Dinitrodichlorbenzol in 50 ccm Alkohol suspendiert und zur Neutralisation der frei werdenden Salz- und salpetrigen Säure 2,75 g kristallisiertes Natriumacetat hinzugefügt. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde beim Erhitzen auf dem Wasserbade dunkler, und nach einstündigem Kochen fiel das in Alkohol schwerlösliche Kondensationsprodukt aus, das nach dem Erkalten filtriert, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 1 g, d. h., bezogen auf das rohe Ausgangsmaterial, 38,1 % der Theorie.

Das Nitrochlorphenoxazin kristallisiert in tief violetten, seidenartig glänzenden Nadeln. Es schmilzt gegen 190° und zersetzt sich unter Aufschäumen gegen 210°. In heißem Aceton und Eisessig ist es ziemlich gut löslich, dann sukzessiv schwerer in Toluol, Benzol und Alkohol. In Aether und Ligroin ist es so gut wie unlöslich. In allen diesen Lösungsmitteln löst es sich mit roter Farbe von verschiedenen Nuancen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schöner violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Alkoholische Alkalien lösen es mit pracht-

voller blauer Farbe, die beim Ansäuern verschwindet. Die Analyse ergab:

0,1527 g Subst.: 0,3073 g CO_2; 0,0443 g H_2O.

0,1647 g Subst.: 14,8 N (19°, 752 mm).

Für $C_{12}H_7O_3N_2Cl$ (262,5):

Ber.: C 54,84; H 2,69; N 10,67.

Gef.: C 54,88; H 3,25; N 10,40.

Gewinnung von 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol aus 2-6-Dinitro-4-chlorphenol.

Während bei der weiteren Nitrierung von Dichlornitrobenzol annähernd 50% 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol entstehen, dessen Isolierung erst durch wiederholte Kristallisation gelingt, erhält man diese Verbindung in guter Ausbeute, wenn man das 2-6-Dinitro-4-chlorphenol mit Diäthylanilin und p-Toluolsulfochlorid behandelt.

Das Dinitrochlorphenol kann sehr leicht durch Nitrieren des technischen 4-Chlor-2-nitrophenols gewonnen werden.

10 g technisches Chlornitrophenol wurden in kleinen Anteilen in 15 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,51) eingetragen. Jeder Teil löst sich sofort unter Wärmeentwicklung auf. Durch Einstellen in kaltes Wasser kühlt man so weit, daß keine rote Dämpfe entweichen. Ist alles Chlornitrophenol hinzugefügt, so läßt man die rote Lösung einige Zeit stehen und sorgt durch äußere Kühlung dafür, daß sie nicht zu warm wird. Aus dieser Lösung wird das gebildete 2-6-Dinitro-4-chlorphenol mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Roh-

produkt schmilzt bei 78—80° (Lit. 80,5°). Die Ausbeute war 10 g, d. h. 77% der Theorie.

Aus der stark säurehaltigen Mutterlauge lohnt es sich nicht weitere Mengen zu gewinnen. Beim Einengen scheiden sich Kristalle von Oxalsäure aus.

Zur Gewinnung des 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol werden 11 g Dinitrochlorphenol, 9,6 g Toluolsulfochlorid und 15 g Diäthylanilin gemischt und vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird dann mit Salzsäure und Wasser behandelt, wobei es zu einem Kristallbrei erstarrt. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt bestand hauptsächlich aus Dinitrodichlorbenzol neben kleinen Mengen von Toluolsulfosäureester. Zur Entfernung des letzteren wurde das Rohprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, wobei der Ester verseift wird. Die Schwefelsäurelösung wurde dann auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, erst mit Wasser und dann mit Natriumacetatlösung gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief; nach nochmaligem Auswaschen mit Wasser wurde das Rohprodukt getrocknet. Es schmolz ungefähr bei 100°. Die Ausbeute betrug 9 g, d. h. etwa 76% der Theorie.

Das Rohprodukt wurde in Alkohol gelöst und einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Aus der abfiltrierten Lösung schied sich das reine 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol in farblosen dünnen Nadeln aus. Es schmilzt richtig bei 105—106°. Es ist in Benzol, Toluol und Eisessig gut löslich; in Alkohol löst es sich etwas schwerer.

Die Chlorbestimmung ergab:

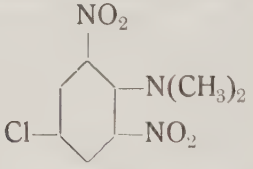
0,2696 g Subst.: 0,3286 g AgCl.

Für $C_6H_2O_4N_2Cl_2$ (236,9):
Ber.: Cl 29,93.
Gef.: Cl 30,15.

Umsetzung von 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol mit o-Aminophenol.

1,2 g Dinitrodichlorbenzol, 0,6 g Aminophenol und 2 g kristallisiertes Natriumacetat wurden in Alkohol suspendiert, und unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es tritt bald Lösung ein, und nach einstündigem Erhitzen fällt das Phenoxazinderivat aus. Dies wird abfiltriert, erst mit etwas Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1,1 g, d. h. 84 % der Theorie. Es schmilzt gegen 190—192°, und ist mit dem aus rohem Dinitrodichlorbenzol dargestellten Phenoxazinderivat identisch.

2-6-Dinitro-4-chlordimethylanilin.



Vorstehende Verbindung erhält man durch Kondensation des Dinitrodichlorbenzols mit Dimethylamin.

1,2 g Dinitrodichlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und zu der Lösung 2 g einer 33 %igen Dimethylaminlösung gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich rot und nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbade war die Reaktion beendigt. Das Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und die abgeschiedenen orangegelben Kristalle abfiltriert und mit

Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde noch eine kleine Menge gewonnen. Ausbeute 1,1 g (90 %).

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das 2-6-Dinitro-4-chlordimethylanilin bei 111° und ist mit der von Pinnow[13] durch Nitrieren von 4-Chlordimethylanilin dargestellten Verbindung identisch.

Das Dinitrochlordimethylanilin löst sich äußerst leicht in Aceton, Benzol und Eisessig; in Alkohol ist es nur mäßig löslich.

Die Analyse lieferte:

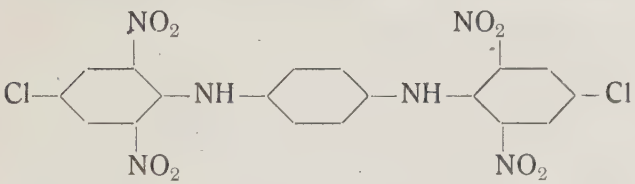
0,1498 g Subst.: 21,6 ccm N (18°, 759 mm).

Für $C_8H_8O_4N_3Cl$ (245,5):

Ber.: N 17,12.

Gef.: N 16,89.

Tetranitrodichlordiphenyl-p-phenylendiamin.



Aehnlich wie das Dinitrochlortoluol[14] reagiert das Dinitrochlorbenzol mit p-Phenylendiamin in der Weise, daß zwei Moleküle des ersteren mit einem Molekül Phenylendiamin in Reaktion treten unter Bildung obigen Körpers.

2,4 g Dinitrodichlorbenzol, 0,6 g p-Phenylendiamin und 5,5 g kristallisiertes Natriumacetat werden in 25 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden

13. B. 31, 2986.
14. B. 25, 3007.

erhitzt. Die Lösung färbt sich dunkel und nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung von Kochsalz. Das Erhitzen wurde nach anderthalb Stunden fortgesetzt und nach dem Erkalten das in Alkohol sehr schwer lösliche Reaktionsprodukt abfiltriert, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Produkt ist rein und schmilzt gegen 264°. Die Ausbeute war 2,3 g. Dies entspricht 92% der Theorie.

Das Tetranitrodichlordiphenyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus Eisessig in langen, dünnen, roten Nadeln, oder in kleinen, viereckigen Blättchen. Es schmilzt gegen 270° (korr.). In Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol und Aceton ist es selbst in der Hitze schwer löslich; in Aether und Ligroin ist es fast unlöslich.

Die Analyse ergab:

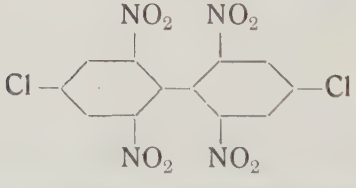
0,1800 g Subst.: 24,9 ccm N (18,5°, 768 mm).

Für $C_{18}H_{10}O_8N_6Cl_2$ (509):

Ber.: N 16,51.

Gef.: N 16,36.

Tetranitrodichlorbiphenyl.



Vorstehende Verbindung entsteht durch Erhitzen des Dinitrodichlorbenzols mit metallischem Kupfer. Da direktes Erhitzen der beiden Substanzen, schon bei 120° zu explosionsartiger Reaktion und Verkohlung führte, so wurde der Versuch unter Anwendung von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel vorgenommen.

2,4 g Dinitrodichlorbenzol werden in 8 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, und mit 2 g Kupferpulver versetzt. Das Gemisch wird nun unter Rückfluß langsam erhitzt, wobei bald Reaktion eintritt, die man durch gelindes Erhitzen zu Ende führt. Nach deren Beendigung wird die Reaktionsflüssigkeit noch ca. eine Stunde in mäßigem Sieden erhalten, dann warm filtriert, der Rückstand zweimal mit Nitrobenzol ausgekocht, und aus den vereinigten Filtraten das Nitrobenzol mit Wasserdampf übergetrieben. Den hierbei zurückgebliebenen Rückstand nimmt man in Eisessig auf, und kocht die Lösung einige Zeit mit Tierkohle. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet sich das Biphenylderivat als schwach braungefärbtes Kristallpulver aus. Beim nochmaligen Umkristallisieren aus Eisessig wird es farblos erhalten. Die Ausbeute betrug nur 1,2 g, d. h. ca. 30 % der Theorie.

Das Tetranitrodichlorbiphenyl schmilzt gegen 220° (korr.). Es ist in Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Von Aether, Alkohol und Ligroin wird es so gut wie gar nicht aufgenommen.

Die Analyse ergab.

0,1630 g Subst.: 19,2 ccm N (19°, 758 mm).

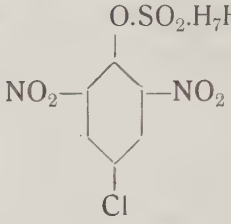
0,1878 g Subst.: 0,1312 g AgCl.

Für $C_{12}H_4O_8N_4Cl_2$ (403):

Ber.: N 13,91; Cl 17,59.

Gef.: N 13,74; Cl 17,28.

p-Toluolsulfonsäure-2-6-dinitro-4-chorphenylester.



Während bei der Kondensation von Dinitrochlorphenol mit Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Diäthylanilin ausschließlich 2-6-Dinitro-1-4-dichlorbenzol entsteht, bildet sich unter Verwendung von Soda obiger Ester, der mit Anilin, Aminophenol usw., wie das Dichlorderivat reagiert.

11 g 2-6-Dinitro-4-chlorphenol, 10 g p-Toluolsulfochlorid und 20 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade unter intensivem Rühren erhitzt und in die geschmolzene Masse innerhalb einer Stunde 6 g Natriumkarbonat (kalz.) in kleinen Anteilen eingetragen, wobei Kondensation erfolgte. Nach Ablauf einer weiteren Stunde war der Geruch des Chlorids verschwunden. Nach dem Erkalten wurde die Kristallmasse zerrieben, mit Wasser unter Zusatz von etwas Sodalösung ausgekocht und heiß filtriert. Der gebildete Ester wurde dann so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das rote Natriumsalz des unveränderten Dinitrochlorphenols vollständig entfernt war. Die Ausbeute an Ester betrug 9,3 g. Aus dem Filtrat wurde das unveränderte Dinitrochlorphenol durch Ansäuern mit Salzsäure regeneriert. Es wurden 5 g zurückgewonnen. Die Ausbeute an Ester, bezogen auf das umgesetzte Phenol beträgt also 91 % der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt gegen 126°.

Der reine Ester bildet farblose Kristalle die bei 127 bis 128° (korr.) schmelzen. Er ist in Benzol und Toluol

gut löslich, dann in Alkohol und Aether sukzessiv schwerer. Aceton löst ihn sehr leicht auf; in Ligroin ist er kaum löslich.

Die Analyse ergab:

0,1512 g Subst.: 9,4 ccm N (15°, 762 mm).

Für $C_{13}H_9O_7N_2ClS$ (372,6):

Ber.: N 7,52.

Gef.: N 7,38.

Die Umsetzung des Esters mit Anilin verläuft langsam unter Bildung von Chlordinitrophenolamin. Die Ausbeute bleibt aber hinter der theoretischen zurück.

1,9 g Ester, 1,3 g Anilin und 10 ccm Alkohol wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich bald rot und nach einstündigem Erhitzen war die Reaktion beendigt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 1 g, d. h. 70% der Theorie. Beim Behandeln der Mutterlauge mit Salzsäure wurde noch eine kleine Menge gewonnen.

Das 2-6-Dinitro-4-chlordiphenylamin kristallisiert in orangegelben Nadeln; aus Alkohol umkristallisiert schmilzt es bei 130° und ist mit dem schon vorher beschriebenen Dinitrochlordiphenylamin identisch.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1613 g Subst.: 19,2 ccm N (15°, 770 mm).

Für $C_{12}H_8O_4N_3Cl$ (293,5):

Ber.: N 14,32.

Gef.: N 14,29.

Ein zweiter Versuch wurde mit 1,9 g Ester, 0,75 g Anilin und unter Verwendung von 5 ccm Diäthylanilin als Verdünnungsmittel durchgeführt. Das Gemisch wurde zwei

Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und wieder etwas erwärmt, wobei sich das Diphenylaminderivat kristallinisch ausschied. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute war im wesentlichen dieselbe; sie betrug 1,1 g.

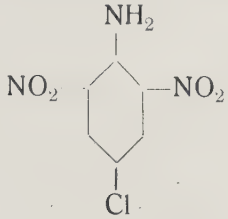
Durch Kondensation mit o-Aminophenol wird der Ester unter gleichzeitiger Abspaltung der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Natriumacetat, in das Phenoxazinderivat übergeführt.

1,9 g Ester, 0,7 g Aminophenol, 2,7 g kristallisiertes Natriumacetat und 10 ccm Alkohol werden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Kondensationsprodukts. Man erhitzt nun noch ungefähr zwei Stunden, läßt erkalten, filtriert das in glänzenden tief violetten Nadeln ausgeschiedene Phenoxazinderivat ab und wäscht zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser aus. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,6 g (46 %). Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde der Alkohol zum größten Teil auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand war so schmierig, daß kein reines Produkt daraus zu isolieren war.

Das Nitrochlorphenoxazin schmilzt gegen 190° und ist nach allen Eigenschaften mit der früher beschriebenen Phenoxazinderivat identisch.

Bessere Ausbeuten werden erzielt, wenn man auf ein Mol Ester 2 Mol Aminophenol und 8 Mol kristallisiertes Natriumacetat anwendet. Aus 1 g Ester wurden unter diesen Mengenverhältnissen 0,45 g Phenoxazinderivat gewonnen. Dies entspricht 70 % der Theorie.

2-6-Dinitro-4-chloranilin.



Kocht man den Ester mit wässrigem Ammoniak, so wird er verseift. Arbeitet man dagegen mit gasförmigem Ammoniak bei Ausschluß von Wasser, so gelingt es, Dinitrochloranilin[15] in guter Ausbeute zu gewinnen.

Als Lösungsmittel eignet sich Xylol am besten. Versuche mit Nitrobenzol gaben ein unreineres Produkt.

1,9 g Ester wurden in 10 ccm Xylol gelöst und in die unter Rückfluß zum Sieden erhitzte Lösung wurde trockenes Ammoniak eingeleitet. Nach beendigter Reaktion wurde das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen und der Rückstand mit Wasser gekocht und heiß filtriert, wobei reines 2-6-Dinitro-4-chloranilin hinterblieb. Aus Alkohol umkristallisiert schmolz es richtig bei 144—145°. Die Ausbeute war 0,85 g. Dies entspricht ca. 79% der Theorie.

Aus dem Filtrat wurden nach dem Einengen 0,7 g Ammonsalz[16] der Toluolsulfonsäure gewonnen. Dieses schmilzt noch nicht bei 230°.

Die Analyse ergab:

0,1528 g Subst.: 24,4 ccm N (15°, 767 mm).

Für $C_6H_4O_4N_3Cl$ (217,5):

Ber.: N 19,32.

Gef.: N 19,11.

15. Jahresber. ü. Fortschritte der Chemie 1875, 352.

16. Hälsig, Journ. pr. Chem. 56, 232.

Einwirkung des p-Toluolsulfochlorids auf 3-5-Dinitro-o-kresol.

Dinitro-o-kresol läßt sich auch mit p-Toluolsulfochlorid kondensieren und je nach den Versuchsbedingungen führt die Kondensation zu dem Ester oder zu dem Chlorderivat.

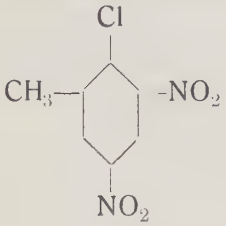
Führt man die Kondensation in wässriger Lösung bei Gegenwart von Soda aus, so erhält man ausschließlich den Ester, während unter Anwendung von Diäthylanilin, das Sulfochlorid chlorierend einwirkt und Dinitrochlortoluol in guter Ausbeute entsteht.

Das Dinitro-o-kresol wurde unter Benutzung der von Nölting und Salis[17] erwähnten Methode hergestellt. Zu seiner Gewinnung eignet sich das folgende Verfahren am besten.

10,7 g o-Toluidin werden zu einem Gemisch von 120 g fein zerschlagenem Eis und 20 g konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben, wobei das schwefelsaure Salz des o-Toluidins sich ausscheidet. Dieses Gemisch diazotiert man in der üblichen Weise mit 7,0 g Natriumnitrit, gibt zu der klaren Diazoniumlösung 120 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) hinzu und erwärmt den Kolben auf dem Wasserbade bis zur Stickstoffentwicklung. Die Reaktion geht jetzt von selbst weiter, und es beginnt das gebildete Dinitrokresol sich auszuscheiden. Man hält die Temperatur durch äußere Kühlung unterhalb 60° und nach zwölfstündigem Stehen filtriert man das Dinitrokresol ab. Es wurden 16,8 g gewonnen, d. h. ca. 85% der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz eine Probe richtig bei 86°.

17. B. 14, 987.

Kondensation bei Gegenwart von Diäthylanilin.



20 g Dinitrokresol, 19 g Toluolsulfochlorid und 30 g Diäthylanilin werden auf dem Wasserbade bei ca. 85° vier Stunden erhitzt, und dann das braune Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es scheidet hierbei ein öliges Produkt ab, das bald kristallinisch erstarrt. Dies wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Da ein vorläufiger Versuch zeigte, daß bei Kondensation neben dem Chlorderivat auch nicht unbeträchtliche Mengen von Ester entstehen, so wurde das Rohprodukt zur Entfernung dessen mit Aether extrahiert, wobei nur das Dinitrochlortoluol in Lösung geht. Der ungelöste Rückstand wog 6 g und bestand aus dem Toluolsulfonsäureester des Dinitro-o-kresols. Der nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende kristallinische Rückstand wurde mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die letzten Spuren von Ester verseift werden. Die schwefelsaure Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich ein Gemisch von Dinitrochlortoluol und Dinitrokresol ausscheidet. Dies wird in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen, bis die wässrige Schicht farblos bleibt. Das nach dem Abdestillieren des Aethers gewonnene Dinitrochlortoluol schmilzt bei 60 bis 61°. Die Ausbeute betrug 16 g, d. h. 74% der Theorie.

Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt das 3-5-Dinitro-2-chlortoluol bei 63—64° (korr.). In Benzol, Toluol und Aether ist es leicht löslich; in Alkohol ist es mäßig und in Ligroin ziemlich schwer löslich.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,1770 g Subst.: 0,1181 g AgCl.

Für $C_7H_5O_4N_2Cl$ (216,5):

Ber.: Cl 16,38.

Gef.: Cl 16,50.

Nietzki und Rehe[18] haben durch direkte Nitrierung des o-Chlortoluols ein Dinitrochlortoluol erhalten, dem sie die obige Konstitution zuschreiben, und welches nach ihrer Angabe bei 45° schmilzt. Um die Verschiedenheit der Schmelzpunkte aufzuklären, wiederholte ich den Versuch und erhielt dabei ein Dinitrochlortoluol, dessen Schmelzpunkt mit dem von mir angegebenen übereinstimmt.

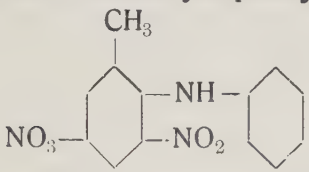
Nach den beiden Autoren werden 5 g o-Chlortoluol nach und nach in ein Gemisch von 15 g Salpetersäure (sp. Gew. 1,51) und 45 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Gießt man das Gemisch auf Eis, so scheidet sich das Nitroprodukt ölig ab. Man läßt das Oel im Eisschrank stehen, wobei es zum Teil fest wird. Die Kristalle werden vom Oel getrennt, erst auf der Saugpumpe getrocknet und dann auf einem Tonteller gepreßt. Dieses Produkt schmilzt, wie Nietzki und Rehe angeben, gegen 45°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aber, schmilzt es bei 63° und ist somit mit dem von mir dargestellten 3-5-Dinitro-2-chlor-

18. B. 25, 3005.

toluol identisch. Das Gemisch der beiden Substanzen schmolz gegen 63°.

Um die Identität der beiden Verbindungen noch weiter zu bestätigen, stellte ich das Diphenylaminderivat dar.

2-4-Dinitro-6-methyldiphenylamin.



2,2 g Dinitrochlortoluol (aus Dinitro-o-kresol), 2 g Anilin, 2,75 g kristallisiertes Natriumacetat und 10 ccm Alkohol werden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, und nach einstündigem Erhitzen beginnt eine Ausscheidung von Kochsalz, so wie von dem in Alkohol schwerlöslichen Kondensationsprodukt. Man erhitzt noch zwei Stunden weiter und nach dem Erkalten saugt man das Produkt ab. Die Ausbeute betrug 2,4 g, d. h. 88% der Theorie.

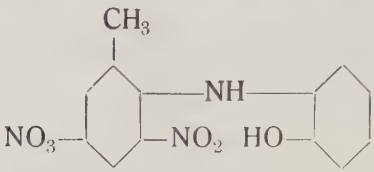
Das Dinitromethyldiphenylamin bildet große irisierende Blättchen die, wie Nietzki und Rehe[19] angeben, bei 168 bis 169° schmelzen.

Die Umsetzung des Dinitrochlortoluols mit o-Aminophenol verläuft in zwei Phasen. Zuerst bildet sich das Dinitromethyloxydiphenylamin, das erst durch Behandeln mit Alkalien in das Phenoxazinderivat übergeht.

---

19. B. 25, 3007.

2-4-Dinitro-6-methyl-6′-oxydiphenylamin.



2,2 g Dinitrochlortoluol, 1,4 g o-Aminophenol, 1,36 g kristallisiertes Natriumacetat und 10 ccm Alkohol werden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach vierstündigem Erhitzen destilliert man den größten Teil des Alkohols ab, läßt erkalten und filtriert das dunkelbraune Produkt ab. Dies wird erst mit etwas Alkohol gewaschen und dann zur Entfernung des unveränderten Aminophenols mit viel Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Das Rohprodukt ist dunkelbraun und kristallinisch. Aus kaltem Methylalkohol kristallisiert es in kleinen Blättchen. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig, denn sie betrug nur 1,5 g, d. h. ca. 52 % der Theorie.

Das Dinitromethyloxydiphenylamin schmilzt gegen 177° (korr.). Es ist in Aceton, Toluol, Eisessig, leicht löslich. Benzol und Alkohol lösen es in der Wärme gut, Aether und Ligroin dagegen äußerst schwer.

Die Analyse der Substanz lieferte:

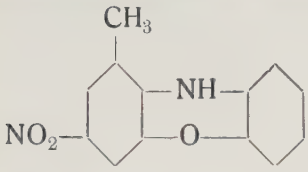
0,1972 g Subst.: 24,7 ccm N (18,5°, 760 mm).

Für $C_{13}H_{11}O_5N_3$ (289,1):

Ber.: N 14,54.

Gef.: N 14,67.

2-Nitro-4-methylpenoxazin.



0,5 g Dinitromethyloxydiphenylamin werden in etwas Alkohol suspendiert und mit sehr verdünnter Natronlauge einige Minuten gekocht. Es tritt bald ein Farbenumschlag ein, und das gebildete Phenoxazinderivat scheidet sich in kleinen glänzenden braunen Nadeln aus. Diese werden abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,3 g statt theoretisch 0,36 g.

Das Nitromethylphenoxazin schmilzt ungefähr bei 202 bis 205° unter Zersetzung. Es ist in Aceton und Eisessig leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten als amorphes Pulver aus, das auch gegen 203—205° schmilzt. Es ist ferner in Alkohol mit ziegelroter Farbe schwer löslich, in Benzol und Toluol leichter, mit gelber, in Aether und Ligroin äußerst schwer mit hellgelber Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe; alkoholische Alkalien lösen es mit schöner vieoletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Die Analyse ergab:

0,1005 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 770 mm).

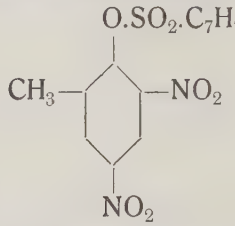
0,1956 g Subst.: 0,4584 g CO_2; 0,0757 g H_2O.

Für $C_{13}H_{10}O_3N_2$ (242,1):

Ber.: C 64,44; H 4,16; N 11,57.

Gef.: C 63,93; H 4,33; N 11,36.

2=4=Dinitro-6=methyl=p=toluolsulfonsäureester.



6,6 g Dinitro-o-kresol werden mit 7 g Toluolsulfochlorid und 15 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, nach und nach unter kräftigem Rühren mit 4 g kalzinierter Soda versetzt und so lange erwärmt, bis der Geruch des Chlorids verschwindet. Das orangerote Reaktionsprodukt wird in eine Schale gebracht, mit Wasser und etwas Sodalösung ausgekocht, heiß filtriert und so lange mit heißem Wasser gewaschen bis das Filtrat farblos abläuft. Die Ausbeute betrug 10 g, d. h. ca. 85 % der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt gegen 164°.

Der Dinitrokresoltoluolsulfonsäureester kristallisiert aus Alkohol-Aceton in kleinen farblosen Nadeln die bei 166 bis 167° (korr.) schmelzen. Er ist in Aceton leicht löslich; Benzol, Toluol und Eisessig nehmen ihn gut auf. In Alkohol, Aether und Ligroin ist er sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

0,2006 g Subst.: 13,6 ccm N (20,5°, 772 mm).

Für $C_{14}H_{12}O_7N_2S$ (352,2):

Ber.: N 7,95.

Gef.: N 8,01.

Reverdin und Crépieux[20] haben durch Nitrierung von Toluolsulfonsäureester des o-Kresols ein Dinitroprodukt er-

[20] B. 35, 1444.

halten, dem sie die gleiche Konstitution zuschreiben, wie die des obigen Esters ist. Jedoch unterscheidet es sich nach Eigenschaften und Verhalten von dem synthetischen Produkt, so daß wohl anzunehmen ist, daß Reverdin und Crépieux bei ihrer Nitrierung einen isomeren Körper erhalten haben.

Umsetzung des Esters mit Anilin.

1,75 g Ester wurden mit Anilin übergossen und nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade das gebildete Dinitromethyldiphenylamin mit verdünnter Salzsäure gefällt. Ausbeute, 0,85 g (62,4 %). Das Rohprodukt schmilzt bei 167°; aus Aceton-Alkohol umkristallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt auf 168 169°. Das Produkt ist mit dem aus Dinitrochlortoluol dargestellten Dinitromethyldiphenylamin identisch.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1943 g Subst.: 26,6 ccm N (18°, 747 mm).

Für $C_{13}H_{11}O_4N_3$ (273,1):

Ber.: N 15,39.

Gef.: N 15,79.

Sehr gut bildet sich das 2-4-Dinitro-1-6-dichlorbenzol bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf 2-4-Dinitro-6-chlorphenol.

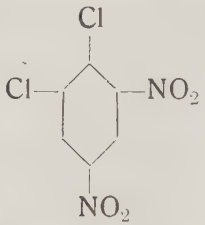
Das Dinitrochlorphenol wurde unter Benutzung der Methode von Faust und Müller[21] aus Chlorphenol hergestellt.

40 g o-Chlorphenol werden unter Kühlung zu 200 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) tropfenweise hinzugegeben. Jeder Tropfen löst sich unter lebhaftem Zischen auf, und

21. Liebigs Ann. 173, 312 (1874); auch 109, 286 (1859).

der gebildete Nitrokörper sinkt allmählich zu Boden. Man läßt das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen, gießt es alsdann auf Eis, saugt das körnige Produkt ab, und wäscht einige Mal mit Wasser aus. Hierauf übergoß ich das Produkt mit kochendem Wasser, wobei die anhaftende freie Säure entfernt wurde. Das einmal aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmilzt bei 109°. Das reine 2-4-Dinitro-6-chlorphenol kristallisiert in hellgelben glänzenden Blättchen und schmilzt bei 110—111°. Ausbeute 43 g, d. h. 63% der Theorie.

2-4-Dinitro-1-6-dichlorbenzol.



22 g Dinitrochlorphenol, 20 g Toluolsulfochlorid und 30 g Diäthylanilin werden vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und alsdann das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt. Es fällt hierbei ein ölige Masse aus, die bald kristallinisch erstarrt. Man verdünnt das Gemisch mit Wasser und saugt das Produkt ab. Es schmolz gegen 50° und enthielt nur Spuren von Schwefel.

Um das Rohprodukt zu reinigen wurde es mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann auf Eis gegossen, filtriert, erst mit Natriumacetatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Das so gewonnene Produkt wurde in Alkohol gelöst und einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung schieden

sich farblose Kristalle von 2-4-Dinitro-1-6-dichlorbenzol aus. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 19 g, d. h. 80 % der Theorie.

Das Dinitrochlorbenzol kristallisiert in sechskantigen kleinen Tafeln und schmilzt bei 56°. Es ist in Aceton, Toluol, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich; Alkohol löst es in der Wärme gut, Aether und Ligroin dagegen schwer.

Die Chlorbestimmung ergab:

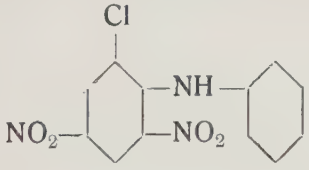
0,1940 g Subst.: 0,2333 g AgCl.

Für $C_6H_2O_4N_2Cl_2$ (236,9):

Ber.: Cl 29,93.

Gef.: Cl 29,76.

2-4-Dinitro-6-chlordiphenylamin.



Bei der Kondensation des Dinitrodichlorbenzols mit Anilin wird ein Chloratom gegen den Anilinrest ausgetauscht und es entsteht das vorstehende Diphenylaminderivat.

1,8 g Dinitrodichlorbenzol wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 1 g Anilin und 2,1 g kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Die erst farblose Lösung wurde rot und nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß begann das gebildete Diphenylaminderivat sich auszuscheiden. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert. Die Ausbeute betrug 1,9 g, d. h. ca. 90 % der Theorie.

Das Chlordinitrodiphenylamin bildet glänzende ziegelrote Kristalle, die bei 142° schmelzen. Es ist in Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Alkohol etwas schwerer und in Aether und Ligroin ist es praktisch unlöslich.

Die Analyse ergab:

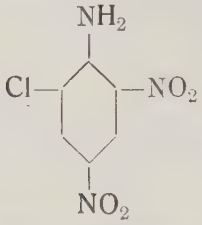
0,1978 g Subst.: 24,0 ccm N (21°, 758,5 mm).

Für $C_{12}H_8O_4N_3Cl$ (293,5):

Ber.: N 14,32.

Gef.: N 14,06.

2-4-Dinitro-4-chloranilin.



Die Bildung des obigen Körpers durch Behandlung des Dinitrochlorbenzols mit Ammoniak erfolgt leicht. Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ.

2,4 g Dinitrodichlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und in die heiße Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet. Die anfangs farblose Lösung schlug nach kurzer Zeit in gelb um und es schieden sich nach kurzem Kochen die gelben Nadeln des Amins aus, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden. Es wurden 1,9 g des Amins gewonnen. Dies entspricht 87,5% der Theorie.

Das 2-4-Dinitro-6-chloranilin kristallisiert aus Alkohol in hellgelben, verfilzten Nädelchen, die bei 156—157° (korr.) schmelzen. In Benzol, Toluol und Aceton ist es sehr leicht löslich, schwerer dagegen in Alkohol. In Aether und Ligroin

ist es so gut wie unlöslich.

Die Analyse der aus Alkohol umkristallisierten Substanz ergab:

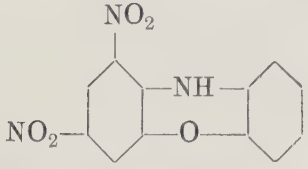
0,1758 g Subst.: 29,3 ccm N (20,5°, 749 mm).

Für $C_6H_4O_4N_3Cl$ (217,5):

Ber.: N 19,32.

Gef.: N 19,11.

2-4-Dinitrophenoxazin.



Ganz überraschend ist das Verhalten des 2-4-Dinitro-1-6-dichlorbenzol gegen o-Aminophenol. Während bei der Einwirkung von Anilin und alkoholischem Ammoniak allein das der Nitrogruppe benachbarte Chloratom in Reaktion tritt, treten hier die beiden Chloratomen gleichzeitig in Reaktion ein, und es bildet sich ausschließlich das schon von Turpin[22] aus Pikrylchlorid und o-Aminophenol dargestellte Dinitrophenoxazin.

1,2 g Dinitrodichlorbenzol, 0,8 g o-Aminophenol und 2,8 g kristallisiertes Natriumacetat werden in Alkohol suspendiert und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkel und nach zweistündigem Erhitzen fällt das Reaktionsprodukt zum größten Teil aus. Dies wird filtriert und zur weiteren Reinigung in etwas Alkohol suspendiert und mit sehr verdünnter Natronlauge einige

22. Journ. Chem. Soc. 59, 722.

Minuten erwärmt und dann wieder mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute war 0,5 g. Dies entspricht 36 % der Theorie.

Das Dinitrophenoxazin kristallisiert in langen violettroten, haarfeinen Nadeln die gegen 215° (Turpin 213°) schmelzen. Mit dem aus Pikrylchlorid dargestellten Turpinschen Dinitrophenoxazin gemischt, schmilzt es ebenfalls bei 215°. In allen organischen Lösungsmitteln löst es sich schwer mit roter Farbe auf. Mit alkoholischen Alkalien gibt es eine tief violette Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

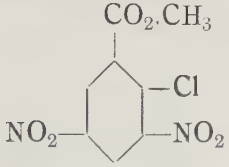
0,2001 g Subst.: 0,3862 g CO_2; 0,0517 g H_2O.
0,1061 g Subst.: 13,4 ccm N (17°, 764 mm).
Für $C_{12}H_7O_5N_3$ (273,1):
Ber.: C 52,73; H 2,58; N 15,39.
Gef.: C 52,64; H 2,89; N 14,95.

Wie beim Dinitrochlorphenol und dem Dinitro-o-kresol, wirkt das p-Toluolsulfochlorid auf Dinitrosalicylsäure bei Gegenwart von Diäthylanilin chlorierend ein und es entsteht das Chlorderivat in guter Ausbeute; nur schützt man während der Umsetzung zweckmäßig das Säurehydroxyl durch Veresterung.

3-5-Dinitrosalicylsäure (4,8 g), nach der Hübnerschen Methode dargestellt wurden zur Gewinnung des Methylesters mit 15 ccm Methylalkohol und 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure fünf Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Ester abfiltriert. Zur Entfernung der unveränderten Säure wurde das Roh-

produkt mit viel Wasser ausgekocht. Der Ester schmilzt gegen 127—128° und ist mit dem von Cahour[23] durch Nitrieren von Gaulteriaöl dargestellten Dinitrosalicylsäuremethylester identisch. Die Ausbeute betrug 4,5 g, d. h. 93% der Theorie.

3-5-Dinitro-2-chlorbenzoesäuremethylester.



2,4 g Ester, 2 g Toluolsulfochlorid und 3,5 g Diäthylanilin werden vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die braune Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich hierbei eine ölige Masse aus, die durch Reiben bald kristallinisch wird. Diese wird filtriert, mit Wasser gewaşchen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol wurden 1,8 g des reinen Esters gewonnen. Ausbeute 69,2% der Theorie.

Der Chlordinitrobenzoesäuremethylester bildet kurze nadelförmige Kristalle die bei 88° schmelzen. Er ist mit dem von Pergotti und Contardi[24] aus Chlordinitrobenzoesäure dargestellten Ester identisch.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,1742 g Subst.: 0,0949 g AgCl.

Für $C_8H_5O_6N_2Cl$ (260,5):

Ber.: Cl 13,61.

Gef.: Cl 13,48.

---

23. Ann. Chem. Pharm. 69, 230; siehe auch Salkowsky B. 4, 871.
24. Gaz. chim. ital. 32, 573—577.

Aehnlich wie der Dinitrosalicylsäuremethylester läßt sich auch der Dinitro-p-oxybenzoesäuremethylester mit Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Diäthylanilin glatt kondensieren und es entsteht 3-5-Dinitro-4-chlorbenzoesäuremethylester in guter Ausbeute.

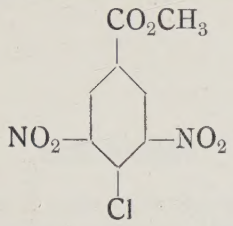
Zur Darstellung der Dinitro-p-oxybenzoesäure wurden nach Reverdin[25] 20 g p-Oxybenzoesäure in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure zweckmäßig bei 30—40° gelöst und in diese mit Eis gekühlte Lösung eine Mischung von 50 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,5) und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure einlaufen gelassen, sodaß die Temperatur nicht über 30—40° stieg. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen gießt man das Reaktionsprodukt auf Eis und saugt die ausgeschiedene Dinitrooxybenzoesäure ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert sie aus Alkohol um. Die Ausbeute betrug 28 g, d. h. 85% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt gegen 240—245° und ist für weitere Zwecke rein genug.

Zur Gewinnung des Methylesters wurden 8 g Dinitrooxybenzoesäure, 24 ccm Methylalkohol und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure während fünf Stunden zum Sieden erhitzt und der beim Erkalten ausgeschiedene Ester abfiltriert. Die Ausbeute betrug 7,7 g, ca. 90% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 112—113°. Der reine Ester schmilzt nach Reverdin[26] bei 115—116°.

---

25. Bull. Soc. Chim. 4e serie t 3; 592 (1908).
26. Ebenda.

3-5-Dinitro-4-chlorbenzoesäuremethylester.



2,5 g Ester, 2 g Toluolsulfochlorid und 3 g Diäthylanilin werden vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann die dunkelbraune Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie kristallinisch erstarrt. Diese wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 2,1 g, d. h. 80 % der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 103°. Nach nochmaligem Umkristallisieren und Reinigen mit etwas Tierkohle erhält man es in farblosen Nadeln die bei 105° scharf schmelzen. Der Dinitrochlorbenzoesäuremethylester ist mit dem von Ullmann und Bielecki[27] in anderer Weise dargestellten Ester identisch.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,1862 g Subst.: 0,1029 g AgCl.

Für $C_8H_5O_6N_2Cl$ (260,5):

Ber.: Cl 13,61.

Gef.: Cl 13,67.

---

27. Lieb. Ann. 366, 93; auch B. 34, 2184.

Vorliegende Arbeit wurde im tech. chem. Institute der Königl. Techn. Hochschule zu Charlottenburg in der Zeit von Februar 1909 bis März 1910 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. F. Ullmann für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die wertvollen Ratschläge mit denen er mir jederzeit bereitwilligst zur Seite stand, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Auch meinem langjährigen Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. N. Witt, Direktor des techn.-chem. Institutes danke ich ergebenst für das mir stets bewiesene Wohlwollen.

Lebenslauf.

Ich, Shrirang M. Sané, Sohn des Schullehrers Moro Ganesh Sané wurde am 1. September 1883 zu Allahabad (Indien) geboren. Meine Religion ist Brahmanismus.

Vom Jahre 1893 bis zum Jahre 1900 besuchte ich die „Government High Schule" in Allahabad, und nach Beendigung meiner Schulstudien, ließ ich mich im März 1900 an dem dortigen „Muir Central College" immatrikulieren, wo ich nach Absolvierung des vierjährigen Universitätskursus die Grade „Bachelor of Arts" und „Bachelor of Science" erhielt. Ich studierte noch zwei Jahre weiter und beschäftigte mich hauptsächlich mit Physik. Im September 1906 wurde ich von dem „Hindu Education Fund" zu Bombay zu einem Stipendium ernannt. Alsdann kam ich nach Berlin, und ließ mich im November 1906 an der hiesigen Königl. Technischen Hochschule als Studierender der Abteilung der Chemie und Hüttenkunde immatrikulieren. Im Herbst 1907 wurde ich Angehöriger der philosophischen Fakultät der Universität Berlin. Im Mai 1908 bestand ich das Verbandsexamen und die Promotionsprüfung am 7. Juli 1910.

Während meiner Studienzeit in Berlin arbeitete ich in dem Technisch-Chemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule und hörte die Vorlesungen der Herren Professoren Erdmann, Liebermann, v. Knorre, Witt, Miethe, Hirschwald, van t' Hoff, Wichelhaus, Buchner, Dessoir, Ullmann, Arndt, Ehrlich, Sachs, Paszkowski und Großmann.